



TITLE:

EXAFSの多重散乱と補正項

AUTHOR(S):

石井, 忠男

CITATION:

石井, 忠男. EXAFSの多重散乱と補正項. 物性研究 1983, 41(3): 204-218

ISSUE DATE:

1983-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91153>

RIGHT:

EXAFS の多重散乱と補正項

岡山大・工 石 井 忠 男

(1983 年 10 月 24 日受理)

1. Introduction

X線の吸収スペクトル上の振動, 特に吸収端よりエネルギー的にかなり高い振動部分(50~1000 eV)を解析することによって, 最近接原子までの距離を $\sim 1/10\text{\AA}$ の正確さで測定することができる。この方法は非晶質をはじめとして, “短距離秩序”を主役とする物質系でその威力を発揮する。¹⁾ 上記の振動(微細構造)は注目する原子(例えばA)からX線によって放出された光電子の, 他原子による散乱された状態と散乱されない状態の干渉効果によって生ずるものである。²⁾

EXAFS理論は大部分の場合, 最近接原子を問題としており,^{2,4)} 単一散乱の理論からA原子のs状態の励起に対して次の式で与えられる。

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \text{Im} f_j(\pi, k) e^{i2kr_j + i2\delta_A(k)} \times e^{-2r_j/\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2}, \quad (1)$$

$f_j(\pi, k)$ は最近接原子jによる後方散乱振幅, $\delta_A(k)$ はA原子による $l=1$ 状態の散乱の位相, σ_j はDebye-Waller因子, λ は光電子の非弾性散乱による減衰因子, N_j は距離 r_j にある最近接原子の数を表わす。散乱理論で直接陽に取扱われるのは, λ 及び $\sigma_j^2 k^2$ を除いた項である。公式(1)は λ の処理の仕方などに問題はあるが, 実験結果の解析に広く用いられている。

しかし公式(1)の物理的描像を更に明確にしたのはLee⁵⁾である。Leeは位相因子 $\delta_A(k)$ が, 2重散乱によるものであることを示した。Leeによれば公式(1)を帰結する素過程は図1の(a)及び(b)からなり, (b)が位相 δ_A をもたらす。

公式(1)は $f_j(\pi, k)$ が $1/k$ に比例するから $\chi(k) \sim (1/kr_j)^2$ で減少する。この結果は $(1/kr_j)$ について最低次の近似によるもので, 実際には $O\{(1/kr_j)^3\}$ 以上の項も存在するであろう。エネルギーが充分高く $kr_j \gg 1$ が充分満足されれば, 2次までで充分と思われるが, 実験データの解析の際に λ を任意定数を含む k の関数と仮定する等, 微妙な点もあって, 3次以上の項を求め, 誤差がどの程度のものかの判定基準として提出しておくのも重要なことと思われる。これらの効果と共に, 3重散乱以上の多重散乱についても吟味する。一方多重散乱の効果を積極

的に用いて、A原子-最近接原子-第2近接原子の張る角度を求めようとする試みがTeoによってなされた⁶⁾。この小論においては、Teoの原子配置を用い、散乱の素過程をLeeの考え方に従って考察し、次のことを明らかにする。但し、s状態の励起のみ考える。

- (1) 多重散乱の各素過程に対する散乱行列を求める規則を、最低次の近似の範囲で与える。
- (2) 公式(1)の高次項を考察する。
- (3) Teoの与えた公式を証明する。

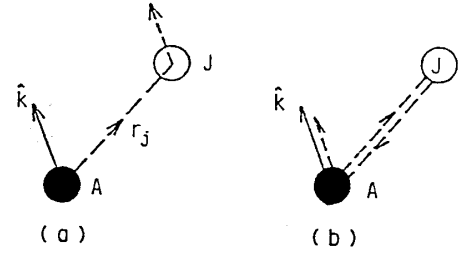


Fig. 1 Interference between direct beam (solid line) from the absorbing atom (closed circle) and (a) the beam (dashed line) scattered by the neighbor (open circle located at r_j), and (b) the beam backscattered by the neighbor atom.

2. Elementary Processes and Descriptions of Matrix Elements

先づTeoの配置を示しておく(図2)。AはX線を吸収し、光電子を放出する中心原子である。光電子を \hat{k} 方向に放出する確率は、比例定数を D として次式で与えられる^{1,5)}

$$P(\hat{k}) = D |\langle i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | f \rangle|^2 \quad (2)$$

$\hat{\epsilon}$ は偏光方向を示す単位ベクトルであり、 $|f\rangle$ は終状態で

$$|f\rangle = |\mathbf{k}\rangle + G_0^- T^- |\mathbf{k}\rangle \quad (3)$$

で与えられる。又 \mathbf{k} はエネルギー保存則によって与えられる波数ベクトルで、 $|i\rangle$ はs状態のみ考える。ここで、 $|\mathbf{k}\rangle$ は非摂動項、 $G_0^- T^- |\mathbf{k}\rangle$ は散乱波で入射波を表わす。 T -行列は次の様に展開できる。

$$T = \sum_i t_i + \sum_{j \neq i} t_i G_0 t_j + \sum_{\substack{j \neq i \\ n \neq j}} t_i G_0 t_j G_0 t_n + \dots \quad (4)$$

(2)~(4)式を計算する前に、ここで考える素過程のグラフを書いておく(図3)。

Descriptions of matrix elements

ここで \mathbb{I}_a 及び \mathbb{I}_b による散乱行列を計算することによって、全ての散乱過程の表式を得る規則を与えよう。 \mathbb{I}_a 及び \mathbb{I}_b は、(2)~(4)式によって

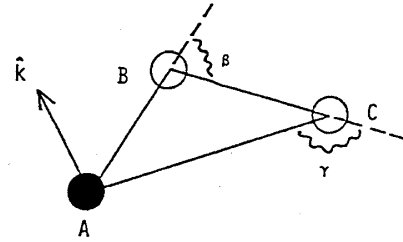


Fig. 2 Teo's triangle: the absorbing atom A, the nearest-neighbor scattering atom B and the next-nearest-neighbor scattering atom C.

$$r_{AC} > r_{AB}, r_{BC}.$$

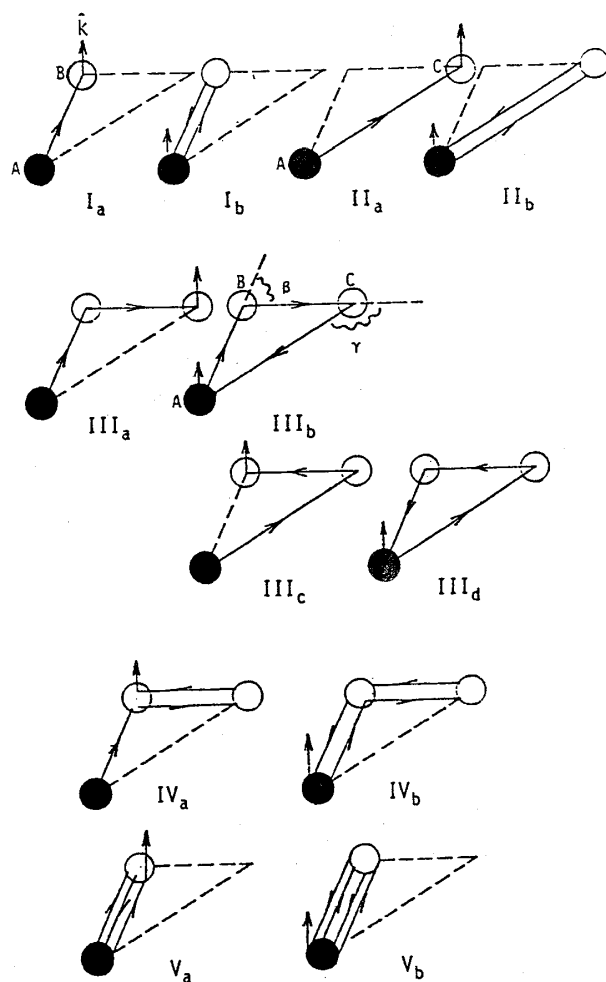


Fig. 3 Elementary scattering processes of Lee [I], and for Teo's triangle [II-IV], and three- and four-fold scattering processes for I [V_a and V_b, respectively]

$$\begin{aligned}
 < \mathbf{k} | t_C^+ G_0^+ t_B^+ G_0^+ \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i > \cdots \cdots \mathbb{I}_a \\
 &+ < \mathbf{k} | t_A^+ G_0^+ t_C^+ G_0^+ t_B^+ G_0^+ \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i > \cdots \cdots \mathbb{I}_b
 \end{aligned} \tag{5}$$

を求めればよい。|i>はs状態であるからA原子の波動関数を

$$< \mathbf{r} | i > = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \Phi_A(r) \tag{6}$$

とする。従って \mathbb{I}_a は \mathbf{r} -表示を用いて次の様にかける。

$$\begin{aligned}
 \mathbb{I}_a = & \int d\{\mathbf{r}\} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_C''} t_C^+(\mathbf{r}_C'', \mathbf{r}_C') G_0^+(\mathbf{r}_C', \mathbf{r}_B'') \\
 & \times t_B^+(\mathbf{r}_B'', \mathbf{r}_B') G_0^+(\mathbf{r}_B', \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \Phi_A / \sqrt{4\pi}
 \end{aligned} \tag{7}$$

$G_0^+(\mathbf{r}'_B, \mathbf{r})$ 及び $G_0^+(\mathbf{r}'_C, \mathbf{r}''_B)$ に次の式

$$G_0^+(\mathbf{r}'_B, \mathbf{r}) = -2k \sum_L j_L(kr) h_L^+(kr'_B) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_B), \quad (8)$$

$$G_0^+(\mathbf{r}'_C, \mathbf{r}''_B) = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|}}{|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|}, \quad (9)$$

及び

$$-\frac{1}{2\pi} t_C^+(\mathbf{r}''_C, \mathbf{r}'_C) = f_C(\mathbf{r}''_C, \mathbf{r}'_C), \quad \dots \quad (10)$$

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_1^{m*}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) Y_1^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (11)$$

を用い、更に \mathbf{r} について積分して整理すると

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_a &= ikM \int d\{\mathbf{r}\} e^{-ik \cdot \mathbf{r}''_C} f_C(\mathbf{r}''_C, \mathbf{r}'_C) \cdot \frac{e^{ik|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|}}{|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|} \\ &\quad \times f_B(\mathbf{r}''_B, \mathbf{r}'_B) h_1^+(kr'_B) (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{r}}'_B). \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 f_C 及び f_B はそれぞれ点 $\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_B$ を中心とする散乱振幅である。従ってそれぞれの中心点での寄与が非常に大きいとして、

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|}}{|\mathbf{r}'_C - \mathbf{r}''_B|} \sim \frac{e^{ikr_{BC} + ik\mathbf{r}_{BC} \cdot (\tilde{\mathbf{r}}'_C - \tilde{\mathbf{r}}'_B)}}{r_{BC}}, \quad (13)$$

$$\mathbf{k}_{BC} = k\hat{\mathbf{r}}_{BC}, \quad \tilde{\mathbf{r}}'_C = \mathbf{r}'_C - \mathbf{r}_C, \quad \tilde{\mathbf{r}}'_B = \mathbf{r}''_B - \mathbf{r}_B; \quad \mathbf{r}_{BC} = \mathbf{r}_C - \mathbf{r}_B \quad (14)$$

と近似でき、かつ $f_C(\mathbf{r}''_C, \mathbf{r}'_C) = f_C(\tilde{\mathbf{r}}''_C, \tilde{\mathbf{r}}'_C), \dots$ と書き直して

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_a &\sim \frac{iMk}{r_{BC}} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_C + ik\mathbf{r}_{BC}} f_C(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{BC}) (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B) \\ &\quad \times \int d\{\mathbf{r}\} e^{-ik\mathbf{r}_{BC} \cdot \tilde{\mathbf{r}}''_B} f_B(\tilde{\mathbf{r}}''_B, \tilde{\mathbf{r}}'_B) h_1^+(kr'_B). \end{aligned} \quad (15)$$

ただし、 $f_C(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{BC})$ は $f_C(\tilde{\mathbf{r}}''_C, \tilde{\mathbf{r}}'_C)$ のフーリエ変換で、 M は

$$M = -i\sqrt{4\pi} \int j_1(kr) \Phi_A(r) r^3 dr \quad (16)$$

一方(15)式の $h_1^+(\rho)$ は1次の第1種球ハンケル関数で

$$h_1^+(\rho) = -i \frac{1}{\rho} e^{i\rho} (1 + i/\rho) \quad (17)$$

であるから、その最低次の項については、例えば(13)式より

$$h_1^+(k r'_B) = -i \frac{1}{k r_B} e^{ik r_B + i \mathbf{k}_B \cdot \mathbf{r}'_B}$$

となって,

$$\mathbb{I}_a = \frac{M}{r_{AB} r_{BC}} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) e^{ik(r_{AB} + r_{BC}) - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_C} \times f_C(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{BC}) f_B(\hat{\mathbf{k}}_{BC}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) \quad (18)$$

が求まる。但し $\mathbf{r}_B = \mathbf{r}_{AB}$, $\mathbf{k}_B = \mathbf{k}_{AB}$ 等と書き直した。

同様に \mathbb{I}_b については

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_b &= \frac{M}{r_{AB} r_{BC} r_{CA}} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) e^{ik(r_{AB} + r_{BC} + r_{CA})} \\ &\times f_A(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{CA}) f_C(\hat{\mathbf{k}}_{CA}, \hat{\mathbf{k}}_{BC}) f_B(\hat{\mathbf{k}}_{BC}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) \end{aligned} \quad (19)$$

以上の計算は(13)式及び(17)式の最低次の項を用いた結果である。Ⅱ～Ⅴの散乱過程については、最低次の項のみを問題とし、その意味では(18)～(19)式は正しい表式である。最低次の近似のみで満足する場合は、一般的にどのような原子配置に対するどのような散乱過程に対しても(但し $s = 1$)、行列要素を正しく求める規則を見出すことができる。

\mathbb{I}_a , \mathbb{I}_b の計算手順の中から次の規則を掲げることができる。

- (i) 散乱径路: $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow \cdots A_i \rightarrow A_j$ に対して、因子 $(r_{12} r_{23} \cdots r_{ij})^{-1}$ が生ずる。
- (ii) 散乱径路が閉ループを描く場合は、位相因子 $\exp \{ ik(r_{12} + r_{23} + \cdots + r_{n1}) \}$ が生ずる。
- (iii) 散乱径路が閉ループでなく、例えば $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow \cdots A_i \rightarrow A_j$ の場合の位相因子は $\exp \{ ik(r_{12} + r_{23} + \cdots + r_{ij}) - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{1j} \}$ が生ずる。
- (iv) 最初に散乱される原子位置を \mathbf{r}_2 とすると、因子 $(\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})$ が生ずる。
- (v) 図4のような散乱に対して f_2, f_3, \cdots, f_j の角度はそれぞれ $\varphi_2, \varphi_3, \cdots, \varphi_j$ をとる。閉ループの最後の角度も同様に $f_1(\varphi_1)$ となる。
- (vi) 最後に因子 M を掛けておく。

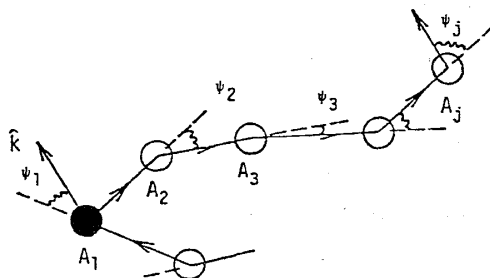


Fig. 4

以上で目的(1)を果たした。さて(2)に移ることにする。

3. Third-order Correction to the EXAFS-theory

ここでは図3の過程Iを先ず吟味してみる。 I_a は

$$I_a = \langle \mathbf{k} | t_B^+ G_0^+ \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle$$

$$= ikM \int d\{\mathbf{r}\} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B''} f_B(\mathbf{r}_B'', \mathbf{r}_B') h_1^+(kr_B') (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B'). \quad (20)$$

と表わすことができる。(20)式は(12)式と同様に厳密な式である。ここで(20)式について高次の項、即ちEXAFS信号に於て0 $\{(1/kr_{AB})^3\}$ を正しく反映する項までを考察しよう。

$$e^{ikr_B'} \sim e^{ikr_B + i\mathbf{k}_B \cdot \tilde{\mathbf{r}}_B'} \left\{ 1 + \frac{ik}{2r_B} (\tilde{r}_B'^2 - (\tilde{\mathbf{r}}_B' \cdot \hat{\mathbf{r}}_B)^2) \right\} \quad (21)$$

$$\frac{1}{r_B'} \sim \frac{1}{r_B} \left(1 - \frac{\hat{\mathbf{r}}_B \cdot \tilde{\mathbf{r}}_B'}{r_B} \right) \quad (22)$$

$$h_1^+(kr_B') = \frac{1}{ikr_B'} e^{ikr_B'} \left(1 - \frac{1}{ikr_B'} \right), \quad (23)$$

$$\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B' \sim \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B \left(1 - \frac{\tilde{\mathbf{r}}_B' \cdot \hat{\mathbf{r}}_B}{r_B} \right) + \hat{\varepsilon} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_B' \frac{\tilde{r}_B}{r_B} \quad (24)$$

と近似できる。ただし h_1^+ は(17)式そのものである。従って(20)式の $h_1^+(kr_B') \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B'$ は次の様に書ける。即ち

$$h_1^+(kr_B') \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B' \cong \frac{1}{ikr_B} e^{ikr_B + i\mathbf{k}_B \cdot \tilde{\mathbf{r}}_B'} \left[\left\{ 1 + \frac{i}{kr_B} - \frac{2\tilde{\mathbf{r}}_B' \cdot \hat{\mathbf{r}}_B}{r_B} + \frac{ik}{2r_B} (\tilde{r}_B'^2 - (\tilde{\mathbf{r}}_B' \cdot \hat{\mathbf{r}}_B)^2) \right\} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B) + \frac{\tilde{r}_B}{r_B} (\hat{\varepsilon} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_B') \right] \quad (25)$$

(25)式を(20)式に代入して $\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}''$ で積分を行なう。この積分はかなり複雑であり別の機会に譲ることにする。結果は

$$I_a = \frac{M}{r_{AB}} e^{ikr_{AB} - i\mathbf{k}_{AB} \cdot \mathbf{r}_{AB}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})$$

$$\times \left\{ \left(1 + \frac{i}{kr_{AB}} \right) f_B(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) + \frac{i}{kr_{AB}} g_B(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) \right\}; \quad (26)$$

$$g_B(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=0} \ell(\ell+1) f_{B\ell}(k) P_{\ell}(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{AB}), \quad (27)$$

$$f_B(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) = \sum f_{B\ell}(k) P_{\ell}(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{AB}). \quad (28)$$

(25)式と(26)式を比べてみると、いくつかの項が相殺し合っていることが判る。 I_b の過程についても同様に行うことができる。

$$\begin{aligned}
 I_b &= ikM \int d\{\mathbf{r}\} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_A''} t_A^+(\mathbf{r}_A'', \mathbf{r}_A') G_0^+(\mathbf{r}_A', \mathbf{r}_B'') \times f_B(\mathbf{r}_B'', \mathbf{r}_B') h_1^+(k\mathbf{r}_B') (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_B') \\
 &= \frac{M}{r_{AB}^2} e^{i2k r_{AB}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \left[\left(1 + \frac{i}{k r_{AB}}\right) f_A(\hat{\mathbf{k}}, -\hat{\mathbf{k}}_{AB}) f_B(-\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{i}{k r_{AB}} \{ 2g_B(-\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \mathbf{k}_{AB}) f_A(\hat{\mathbf{k}}, -\hat{\mathbf{k}}_{AB}) + g_A(\hat{\mathbf{k}}, -\hat{\mathbf{k}}_{AB}) f_B(-\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}}_{AB}) \} \right] \quad (29)
 \end{aligned}$$

ここでは $G_0^+(\mathbf{r}_A', \mathbf{r}_B'')$ から更に余分な補正項

$$- \frac{(\tilde{\mathbf{r}}_B'' - \mathbf{r}_A') \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}}{r_{AB}} + \frac{ik}{2r_{AB}} \{ |\tilde{\mathbf{r}}_B'' - \mathbf{r}_A'|^2 - ((\tilde{\mathbf{r}}_B'' - \mathbf{r}_A') \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2 \} \quad (30)$$

が現われることに注意する。以上は後に行う $\hat{\mathbf{k}}$ -積分を考察し、求めた結果で、 $\chi(k)$ に対して $O(1/r_{AB}^3)$ までの項を反映する正しい式である。勿論、最近接原子に対する単一散乱あるいは2重散乱と云えども、これまでの計算から判るように更に高次の項が無限に現われるのであり、 $k r_{AB} \lesssim 1$ に対する計算は別の計算方法が必要である。

光電子放出の確率は(26), (29)式を(2)式に代入して求められる。

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}} | i \rangle = M (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \quad (31)$$

を用いて

$$\begin{aligned}
 P(\hat{\mathbf{k}}) &= DM^2 | (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) + \frac{1}{r_{AB}} e^{ik r_{AB} (1 - \cos \theta)} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \\
 &\quad \times \left\{ \left(1 + \frac{i}{k r_{AB}}\right) f_B(\theta) + \frac{i}{k r_{AB}} g_B(\theta) \right\} + \frac{1}{r_{AB}^2} e^{i2k r_{AB}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \\
 &\quad \times \left[\left(1 + \frac{i}{k r_{AB}}\right) f_B(\pi) f_A(\pi - \theta) + \frac{i}{k r_{AB}} \{ 2g_B(\pi) f_A(\pi - \theta) + f_B(\pi) g_A(\pi - \theta) \} \right]^2 \quad (32)
 \end{aligned}$$

(32)式で補正項を除いた式は、Lee の求めた表式を再現している⁵⁾。ただし θ は $\hat{\mathbf{k}}$ と $\hat{\mathbf{k}}_{AB}$ のなす角である。(32)式を $\hat{\mathbf{k}}$ 及び $\hat{\varepsilon}$ で積分し角度平均を求めることによって、EXAFS の信号 χ_k を求めることができる。(32)式 of 非摂動項を K とすると

$$\chi_k = \langle \text{Re } 2K \cdot (I_a + I_b) + I_a^* I_a \rangle / \langle K \rangle = \chi_k^{(2)} \left\{ 1 + \frac{i}{k r_{AB}} p(k) \right\}; \quad (33)$$

$$p(k) = 2 \left\{ 1 + \frac{g_B(\pi)}{f_B(\pi)} \right\} - e^{-i2\delta_A} \left\{ \frac{g_B(\pi)}{f_B(\pi)} + (\ln f_B(\pi))' \right\} \quad (34)$$

が求まる。但し、 $\chi_k^{(2)}$ は(1)式そのものを表わす。又 $\chi_k^{(2)}$ 中の Im 記号は後続の文字全てに及ぶこととし、 $(\ln f_B(\pi))' = (\partial/\partial \cos \theta) \ln f_B(\theta)|_{\theta=\pi}$ を意味するものとする。《 》は $\hat{\mathbf{k}}$ 及び $\hat{\mathbf{e}}$ に関する平均値である。なお(33)式の I_a 等については(32)式の絶対値の中味に対するもので、従って(26)式等と M だけ異っている。以下同様に記すものとする。Lee の計算は $\chi_k^{(2)}$ を与えるに止めている。

(33)式の補正項は $\exp(i2kr_{AB})$ の位相を有し、EXAFS信号の微細構造に寄与するが、他にも background に寄与する項が存在する。同一の近似の範囲で補遺(B・4)式に示しておく。 $\exp(i2kr_{AB})$ の位相に対する更に高次の項、例えば、 $0(1/r_{AB}^4)$ 項はかなり複雑な計算になるものと思われる。ここでは $0(1/r_{AB}^4)$ 以上の項については、 $kr_{AB} \gg 1$ の範囲で、

$$\chi_k = \chi_k^{(2)} \exp \left\{ \frac{i}{kr_{AB}} p(k) \right\} \quad (35)$$

によって部分的に取り入れることで満足することとする。

さて次に最近接原子に対する $\exp(i4kr_{AB})$ の項を議論しよう。この項は主に4重散乱から来ると思われるが、(32)式から生ずる2つの干渉項も問題となる。これらの項は $0(1/r_{AB}^4)$ であるが、 $\exp(i4kr_{AB})$ に関わる項であって、従って(35)式の $0(1/r_{AB}^4)$ の補正項とは独立のものである。ここではその最低次の近似を求めることとする。

Matrix elements of multiple scatterings: V

V の過程についても2と同様の計算を行うことができ、最低次の近似で

$$V_a = \frac{1}{r_{AB}^3} f_B(\pi) f_A(\pi) f_B(\theta) e^{i3kr_{AB} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AB}(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})} \quad (36)$$

$$V_b = \frac{1}{r_{AB}^4} f_B(\pi) f_A(\pi) f_B(\pi) f_A(\pi - \theta) e^{i4kr_{AB}(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})} \quad (37)$$

上式を(32)式に加えると、 $0(1/r_{AB}^4)$ の干渉項が増え、先の2つを加えて5つとなる。計算の結果

$$\begin{aligned} \chi_k^{(4)} &= \langle \text{Re } 2 I_a^* (I_b + V_a) + I_b^* I_b + \text{Re } 2K(V_a + V_b) \rangle / \langle K \rangle \\ &= -\text{Im} \frac{1}{kr_{AB}^4} f_B^2(\pi) f_A(\pi) e^{i4kr_{AB} + i2\delta_A} \end{aligned} \quad (38)$$

という素朴で美しい項のみが残る。(38)式は(35)式の $\chi_k^{(2)}$ に対応する項で、この意味では正しい表式である。勿論この $\chi_k^{(4)}$ にも補正項が、(35)式と同様に存在する。なお、 $\chi_k^{(4)}$ についても Debye-Waller 因子及び非弾性散乱因子を、これまでの考え方に従って補って解釈する。以上より EXAFS 信号の公式は(35)式と(38)式の和で表わされ、

$$\chi_k^{AB} = \chi_k + \chi_k^{(4)} \quad (39)$$

となる。

4. Proof of Teo's Formula for Teo's Multiple Scatterings

さて(3)番目の目的に移ることにする。この為にはⅡ～Ⅳの全ての項を書き下し、かつⅠも含めて全ての干渉項を取り出す必要があって、かなり大変である。以下系統的に述べてみる。ここではC原子は第2近接原子であるから、

$$r_{AC} > r_{AB}, r_{BC}$$

従って r_{AC}^{-2} , $(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^{-1}$, $(r_{AB}r_{BC})^{-2}$ まで考察する。

$$r_{AC}^{-2}$$

r_{AC}^{-2} については3.で述べた議論を過程Ⅱについて行えばよい。(32)式 of 非摂動項を K で表わし、全ての項に対して \hat{k} 及び $\hat{\varepsilon}$ で角度積分し、平均値を求めることによって

$$\begin{aligned} \chi_k^{AC} &= \langle \text{Re } 2K \cdot (\mathbb{I}_a + \mathbb{I}_b) \text{ の相乗項} + \mathbb{I}_a^* \mathbb{I}_a \rangle / \langle K \rangle \\ &= -\text{Im} \frac{f_C(\pi)}{k r_{AC}^2} e^{i2k r_{AC} + i2\delta_A} \end{aligned} \quad (40)$$

$$(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^{-1}$$

この過程は次の7つの相乗効果による。

$$\begin{aligned} \chi_k^{ABC} &= \langle \text{Re } 2K \cdot (\mathbb{I}_a + \mathbb{I}_b + \mathbb{I}_c + \mathbb{I}_d) + \text{Re } 2\mathbb{I}_a^* \cdot (\mathbb{I}_a + \mathbb{I}_c) + \text{Re } 2\mathbb{I}_a^* \cdot \mathbb{I}_d \rangle / \langle K \rangle \\ &= \chi_k^{AC} \cdot 2 \frac{r_{AC}}{r_{AB}r_{BC}} f_B(\beta) \left\{ -\frac{f_C(r)}{f_C(\pi)} \cos(r + \beta) \right\} \times e^{ik(r_{AB} + r_{BC} - r_{CA})} \end{aligned} \quad (41)$$

$$(r_{AB}r_{BC})^{-2}$$

この過程は次の5つの相乗効果による。

$$\begin{aligned} \chi_k^{ABBC} &= \langle \text{Re } 2K \cdot (\mathbb{I}_a + \mathbb{I}_b) + \text{Re } 2\mathbb{I}_a^* \cdot (\mathbb{I}_a + \mathbb{I}_b) + \mathbb{I}_a^* \cdot \mathbb{I}_a \rangle / \langle K \rangle \\ &= \chi_k^{AC} \cdot \left(\frac{r_{AC}}{r_{AB}r_{BC}} \right)^2 f_B(\beta)^2 e^{i2k(r_{AB} + r_{BC} - r_{CA})} \end{aligned} \quad (42)$$

以上(40)～(42)式はそれぞれの項を全て捨て上げて求められた結果であって、従って種々様な項の間で見事に相殺し合っていることが理解しうる(補遺参照)。

Comparison with Teo's formula

以上Leeの方法を用いて、いかなる素過程の干渉効果によって、(40)～(42)式が求められるかを明らかにした。今1つは、Teoの結果にない余分の因子、 $-\cos(r + \beta)$ が(41)式に存在す

ることである。Teoは r の大きいところでの寄与が大きいとして(41)式で

$$f_C(r) \sim f_C(\pi) \quad (43)$$

とにおいて具体的な計算を行った。この意味では

$$-\cos(r+\beta) \sim -\cos(\pi+0)=1$$

であるからTeoの公式と一致する。 β を求める計算途上、 β へ直接寄与するのは(41)～(42)式の $f_B(\beta)$ である。

$$f_B(\beta) = \sum_{l=0} \frac{1}{2ik} (2l+1) (e^{i2\delta_B^l} - 1) P_l(\cos \beta) \quad (44)$$

で $l=1$ のみの寄与を考えると

$$-\frac{f_C(r)}{f_C(\pi)} \cos(\beta+r) \sim \cos r \cos(\beta+r)$$

である。どの程度の誤差をもたらすであろうか。(40)～(42)式を χ_k^T としてまとめると

$$\begin{aligned} \chi_k^T = \chi_k^{AC} \left\{ 1 - 2 \frac{r_{CA}}{r_{AB} r_{BC}} f_B(\beta) e^{ik(r_{AB} + r_{BC} - r_{CA})} \cdot \frac{f_C(r)}{f_C(\pi)} \cos(\beta+r) \right. \\ \left. + \left(\frac{r_{CA}}{r_{AB} r_{BC}} \right)^2 f_B(\beta)^2 e^{i2k(r_{AB} + r_{BC} - r_{CA})} \right\} \quad (45) \end{aligned}$$

謝 辞

岡大・理学部前田裕宣氏には、EXAFSの計算を始める以前から種々の情報を頂き、このことが当小論を得るきっかけとなった。いろいろな点で議論頂いたことも合わせて感謝の意を表わす。なお読者の方の御意見を頂ければ幸いである。

REFERENCES

1. P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Rev. Mod. Phys. **53** (1981) 769.
2. D. E. Sayers, F. W. Lytle and E. A. Stern: Advances in X-ray Analysis **13** (1970) 248.
3. C. A. Ashley and S. Doniach: Phys. Rev. **11** (1975) 1279.
4. P. A. Lee and J. B. Pendry: Phys. Rev. **11** (1975) 2795.
5. P. A. Lee: Phys. Rev. **13** (1976) 5261.
6. B. K. Teo: J. Am. Chem. soc. **103** (1981) 3990.

EXAFS の多重散乱と補正項-補遺

Appendix A: Matrix Elements of Elementary Processes of I-V

本文で述べた散乱過程の全ての式を、求めた規則に従って記しておく。ここでは、散乱行列を M で除した値を示す。I-V は図 3 の各素過程を表わす。但し I についてのみ補正項を加えておいた。

$$K = \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}$$

$$I_a = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB}} e^{ikr_{AB} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AB}} \left[1 + \frac{i}{kr_{AB}} \left\{ 1 + \frac{g_B(\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}})}{f_B(\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}})} \right\} \right]$$

$$I_b = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\pi) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB}^2} e^{i2kr_{AB}} \left[1 + \frac{i}{kr_{AB}} \left\{ 1 + \frac{2g_B(\pi)}{f_B(\pi)} + \frac{g_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})}{f_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})} \right\} \right]$$

$$II_a = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AC}) \frac{f_C(\hat{\mathbf{k}}_{AC}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AC}} e^{ikr_{AC} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AC}}$$

$$II_b = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AC}) \frac{f_C(\pi) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{CA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AC}^2} e^{i2kr_{AC}}$$

$$III_a = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\beta) f_C(\hat{\mathbf{k}}_{BC}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB} r_{BC}} e^{ik(r_{AB} + r_{BC}) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AC}}$$

$$III_b = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\beta) f_C(\gamma) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{CA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB} r_{BC} r_{CA}} e^{ik(r_{AB} + r_{BC} + r_{CA})}$$

$$III_c = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AC}) \frac{f_C(\gamma) f_B(\hat{\mathbf{k}}_{CB}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AC} r_{CB}} e^{ik(r_{AC} + r_{CB}) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AB}}$$

$$III_d = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AC}) \frac{f_C(\gamma) f_B(\beta) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AC} r_{CB} r_{BA}} e^{ik(r_{AC} + r_{CB} + r_{BA})}$$

$$IV_a = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\beta) f_C(\pi) f_B(\hat{\mathbf{k}}_{CB}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB} (r_{BC})^2} e^{ik(r_{AB} + 2r_{BC}) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AB}}$$

$$IV_b = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\beta) f_C(\pi) f_B(\beta) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB}^2 r_{BC}^2} e^{i2k(r_{AB} + r_{BC})}$$

$$V_a = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\pi) f_A(\pi) f_B(\hat{\mathbf{k}}_{AB}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB}^3} e^{i3kr_{AB} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{AB}}$$

$$V_b = (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \frac{f_B(\pi) f_A(\pi) f_B(\pi) f_A(\hat{\mathbf{k}}_{BA}, \hat{\mathbf{k}})}{r_{AB}^4} e^{i4kr_{AB}}$$

Appendix B: $\hat{\mathbf{k}}$ -Integrals

$P(\hat{\mathbf{k}})$ を DM^2 で除した値 $\tilde{P}(\hat{\mathbf{k}})$ は

$$\tilde{P}(\hat{\mathbf{k}}) = |K + \text{I} + \text{II} + \cdots + \text{V}|^2 \quad (\text{B} \cdot 1)$$

(B・1) 式を $\hat{\mathbf{k}}$ で積分する際の積分の例を 2~3 示しておく。但し以下断りなく \int を用いる場合は $\int d\hat{\mathbf{k}}/4\pi$ の意味である。

$$\begin{aligned} & \int (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) f(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_1^{m*}(\hat{\varepsilon}) \int Y_1^m(\hat{\mathbf{k}}) e^{-ikr \cos \theta} f(\theta) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \sum_{\ell} f_{\ell} \int d\mu \mu P_{\ell}(\mu) e^{-ikr\mu} \\ &\cong \frac{1}{2} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{i}{kr} e^{-ikr} f(0) \left[1 - \frac{i}{kr} \{ 1 + (\ln f(0))' \} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{i}{kr} e^{ikr} f(\pi) \left[1 + \frac{i}{kr} \{ 1 - (\ln f(\pi))' \} \right] \end{aligned} \quad (\text{B} \cdot 2)$$

$(\ln f(\pi))'$ 等は本文参照。なお $f(\theta) = \sum_{\ell} f_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta)$ を用い、3 番目の等号は部分積分によって $(i/kr)^2$ まで求めた。

$$\int (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) f_A(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{BA}) = \frac{-1}{2ik} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) (e^{i2\delta_A} - 1) \quad (\text{B} \cdot 3)$$

(B・3) の導出には次の関係式を用いた。

$$P_{\ell}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_m Y_{\ell}^{m*}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{\ell}^m(\hat{\mathbf{r}}_{AB}),$$

他にもいくつかあるが別の機会にゆずる。

Nearest-neighbor processes

$$[1] \quad \int K^2 = 1/3$$

$$\begin{aligned} [2] \quad \text{Re } 2\int K \times \text{I}_a &= \text{Re} \frac{i}{kr_{AB}^2} f_B(\pi) e^{i2kr_{AB}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2 \left[1 + \frac{i}{kr_{AB}} \{ 2 - (\ln f_B(\pi))' \right. \\ &\quad \left. + \frac{g_B(\pi)}{f_B(\pi)} \} \right] + \text{Re} \frac{i}{kr_{AB}^2} f_B(0) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2 \left[1 - \frac{i}{kr_{AB}} \{ (\ln f_B(0))' - \frac{g_B(0)}{f_B(0)} \} \right] \end{aligned}$$

$$[3] \quad \int \text{I}_a^* \text{I}_a = \text{Re} \frac{-i}{kr_{AB}^2} f_B(0) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2$$

石井 忠 男

$$[4] \quad \text{Re } 2 \int K \times I_b = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^2} f_B(\pi) e^{i 2 k r_{AB}} (e^{i 2 \delta_A} - 1) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2 \\ \times \left[1 + \frac{i}{k r_{AB}} \times 2 \left\{ 1 + \frac{g_B(\pi)}{f_B(\pi)} \right\} \right]$$

$$[5] \quad \text{Re } 2 \int I_a^* \times I_b = \text{Re } \frac{-i}{k r_{AB}^4} f_B(\pi) e^{i 2 k r_{AB}} \{ f_B^*(0) f_A(\pi) - f_B^*(\pi) f_A(0) e^{-i 2 k r_{AB}} \} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$[6] \quad \int I_b^* I_b = \text{Re } \frac{-i}{k r_{AB}^4} |f_B(\pi)|^2 f_A(0) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$[7] \quad \text{Re } 2 \int K \times V_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^4} f_B(\pi) f_A(\pi) e^{i 4 k r_{AB}} \{ f_B(0) e^{-i 2 k r_{AB}} + f_B(\pi) \} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$[8] \quad \text{Re } 2 \int K \times V_b = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^4} f_B^2(\pi) f_A(\pi) e^{i 4 k r_{AB}} (e^{i 2 \delta_A} - 1) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$[9] \quad \text{Re } 2 \int I_a^* \times V_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^4} f_B(\pi) f_A(\pi) e^{i 2 k r_{AB}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$\times \sum_l \frac{1}{i k} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_B^l)$$

以上から(39)式の結果は次の和から求められる。

$$\int \frac{d\hat{\varepsilon}}{4\pi} \sum_{n=2}^9 [n] / \int \frac{d\hat{\varepsilon}}{4\pi} [1] \equiv \langle \sum_{n=2}^9 [n] \rangle / \langle [1] \rangle \\ = \chi_k^{AB} + \text{Re } \frac{1}{k^2 r_{AB}^3} \{ f_B'(0) - g_B(0) \} \quad (\text{B} \cdot 4)$$

最後の2項は非振動項で background に寄与するものである。(B・4)式の $\langle \rangle$ は $\hat{\varepsilon}$ についての平均を意味する。

Teo's processes: r_{AC}^{-2}

$$[10] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_a$$

$$[11] \quad \int \mathbb{I}_a^* \mathbb{I}_a$$

$$[12] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_b$$

[10]~[12]の計算は図3から明らかなように, [2]~[4]の計算と全く同じで, 従ってその最低次近似のものをとり出せばよい。

$$\langle \sum_{n=10}^{12} [n] \rangle / \langle [1] \rangle = \chi_k^{AC} = (40) \quad (\text{B} \cdot 5)$$

Teo's processes: $(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^{-1}$

$$[13] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} f_B(\beta) e^{ik(r_{AB}+r_{BC}+r_{CA})}$$

$$\times \{ f_C(r) + f_C(\pi-r) e^{-i2kr_{AC}} \} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$[14] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_b = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} f_B(\beta) f_C(r) e^{ik(r_{AB}+r_{BC}+r_{CA})} (e^{i2\delta_A}-1) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$[15] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_c = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} f_C(r) e^{ik(r_{AB}+r_{BC}+r_{CA})} \{ f_B(\beta) + f_B(\pi-\beta) e^{-i2kr_{AB}} \}$$

$$\times (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$[16] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_d = [14]$$

$$[17] \quad \text{Re } 2 \int \mathbb{I}_a^* \times \mathbb{I}_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} e^{ik(r_{AC}-r_{AB})} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$\times \{ f_B^*(\beta) f_C(\pi-r) e^{-ikr_{BC}} - f_B^*(\pi-\beta) f_C(r) e^{ikr_{BC}} \}$$

$$[18] \quad \text{Re } 2 \int \mathbb{I}_a^* \times \mathbb{I}_c = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} f_C(r) e^{ik(r_{AC}+r_{BC}-r_{AB})} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$\times \sum_l \frac{1}{ik} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_B') P_l(-\cos \beta)$$

$$[19] \quad \text{Re } 2 \int \mathbb{I}_a^* \times \mathbb{I}_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB} r_{BC} r_{CA}} f_B(\beta) e^{ik(r_{AB}+r_{BC}-r_{CA})} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB}) (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AC})$$

$$\times \sum_l \frac{1}{ik} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_C') P_l(-\cos r)$$

$$< \sum_{n=13}^{19} [n] > / < [1] > = \chi_k^{ABC} = (41) \quad (\text{B} \cdot 6)$$

Teo's processes: $(r_{AB}r_{BC})^{-2}$

$$[20] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^2 r_{BC}^2} f_B(\beta) f_C(\pi) e^{i2k(r_{AB}+r_{BC})} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$\times \{ f_B(\beta) + f_B(\pi-\beta) e^{-i2kr_{AB}} \}$$

$$[21] \quad \text{Re } 2 \int K \times \mathbb{I}_b = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^2 r_{BC}^2} f_B^2(\beta) f_C(\pi) e^{i2k(r_{AB}+r_{BC})} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2 \times (e^{i2\delta_A}-1)$$

$$[22] \quad \text{Re } 2 \int \mathbb{I}_a^* \times \mathbb{I}_a = \text{Re } \frac{i}{k r_{AB}^2 r_{BC}^2} f_B(\beta) e^{i2kr_{BC}} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_{AB})^2$$

$$\times \{ f_B^*(\beta) f_C(0) e^{-i2kr_{BC}} - f_B^*(\pi-\beta) f_C(\pi) \}$$

石 井 忠 男

$$[23] \quad \text{Re } 2 \int \mathbb{I}_a^* \times \mathbb{W}_a = \text{Re} \frac{i}{k r_{AB}^2 r_{BC}^2} f_B(\beta) f_C(\pi) e^{i 2 k r_{BC}} (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2$$

$$\times \sum_l \frac{1}{i k} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_B^l) P_l(-\cos \beta)$$

$$[24] \quad \int \mathbb{W}_a^* \mathbb{W}_a = \text{Re} \frac{-i}{k r_{AB}^2 r_{BC}^2} |f_B(\beta)|^2 f_C(0) (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB})^2$$

$$\langle \sum_{n=20}^{24} [n] \rangle / \langle [1] \rangle = \chi_k^{ABBC} = (42) \quad (\text{B} \cdot 7)$$